

5. Анохин В.В. Химия и физико-химия полимеров. – К.:Вища школа, 1987. – 398 с.
6. Воюцкий С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых систем водными дисперсиями полимеров. – Л.: Химия, 1969. – 336 с.

Надійшла 12.12.2009 р.

УДК 667.637.4: 666.3.135

О.І. ПЕРЕДРІЙ

Луцький національний технічний університет

СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ТЕМПЕРАТУРО- І ВОГНЕСТІЙКИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНИХ СИЛІЦІЙЕЛЕМЕНТООРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Розглянуто результати досліджень в галузі захисних температуро- і вогнестійких захисних покриттів для збільшення довговічності будівельних конструкційних матеріалів. Показано вплив зв'язки та наповнювача на їх захисні властивості у широкому інтервалі температур.

The results of research in the field of thermal protection and fire-resistant protective coating for increased durability of building construction materials have been considered in this article. The influence of relationships and filling in their protective properties in a wide temperature range have been explored.

Ключові слова: захисні покриття, силіційелементоорганічні сполуки, конструкційні матеріали, температуро- і вогнестійкість

Постановка проблеми. Технічне удосконалення всіх галузей промисловості у даний час потребує розширення використання прогресивних температуро- і вогнестійких матеріалів при проектуванні, реконструкції та модернізації об'єктів, де актуальним є завдання збільшення довговічності, теплозахисту і зниження енергетичних витрат. Ефективні захисні матеріали, вироби і конструкції з них значно покращують їх експлуатаційні властивості при роботі в умовах високотемпературного нагрівання, забезпечують економію палива і обумовлюють стабільні режими експлуатації технологічного обладнання та безпечні умови праці.

У практиці температуро- і вогнезахисту металевих та інших конструкційних матеріалів переважно використовують наповнені поліорганосилоксани, які поєднують термостабільність та інертність силіційкисневого каркасу із високими фізико-механічними властивостями. Захисні властивості таких матеріалів вдається регулювати лише за рахунок виду і вмісту наповнювача, тому що на даний час не існує полімерних зв'язок, які володіють високою температуростійкістю. Питання про місце наповнювача і ступінь його впливу на властивості силіційелементоорганічних композицій є складним і недостатньо вивченим.

Тому розроблення фізико-хімічних основ технології формування структури та властивостей композиційних систем у широкому інтервалі температур є актуальним.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Головним чинником, який впливає на металеві та інші конструкції при дії високих температур та вогню є втрата їх несучої здатності, яка супроводжується руйнуванням. Високотемпературне нагрівання та механічні навантаження створюють у конструкціях деформації теплового розширення, зсідання та повзучості [1, 2]. У процесі нагрівання та довготривалої дії високих температур на довговічність будівельних металевих та бетонних конструкцій впливає вид зв'язки, наповнювача та структура покриття за рахунок різниці термомеханічних властивостей. Напруження, які виникають у покритті внаслідок температурного градієнта при нагріванні можуть призвести до його руйнування [3]. Важливим елементом, який впливає на поведінку матеріалів при нагріванні, є фазовий склад та термічні характеристики самого покриття.

Відомо [4, 5], що композиційні покриття на основі силіційорганічних зв'язок та мінеральних наповнювачів широко застосовуються для захисту конструкційних матеріалів, які працюють в умовах високотемпературного нагрівання та дії вогню [6, 7]. Довговічність таких матеріалів у процесі довготривалої експлуатації за таких умов залежить від структурних перетворень і зміни фазового складу [6].

Мета роботи полягає у виборі складів вихідних композицій для температуро- і вогнестійких захисних покриттів на основі аналізу сучасного стану наукових досліджень.

Результати досліджень. Температуро- і вогнезахист металевих і бетонних конструкцій полягає у створенні на їх поверхні ізолюючих щільних екранів, які можуть зменшити прогрівання підкладки та збільшити її довговічність при дії високих температур протягом заданого терміну. Вибір способу високотемпературного захисту залежить від типу конструкції, температури та умов експлуатації, ступеню агресивності навколишнього середовища, техніко-економічних показників та інших чинників.

Застосування температуро- і вогнезахисних покриттів на основі мінеральних в'язучих (рідкого скла) і наповнювача (спучений перліт, азбест та інші) обмежується температурою нагрівання до 973 К.

До температуростійких відносять захисні покриття, які не руйнуються протягом заданого терміну при контакті з газоподібними, рідкими і твердими агресивними середовищами в інтервалах температур 373 до 2273-3273 К та діляться на вогнетривкі, жаростійкі і теплостійкі. Такі покриття повинні бути непроникними до агресивних середовищ, інакше вони не виконуватимуть захисних функцій [7].

Сучасна техніка і технологія дозволяють використовувати для одержання захисних покриттів матеріали з необмеженою гамою властивостей, а саме: метали, неметали, інтерметаліди, оксиди та їх сполуки, силікати, керамічні матеріали тощо.

Неорганічні покриття здатні забезпечити захист багатьох сплавів від окиснення в інтервалі температур 1173-1473 К. В початковий момент прилягання і змочування забезпечується захист за рахунок рідкої активної скловидної складової, однак із вирівнюванням складу покриття реакційна здатність її швидко зменшується. Такі покриття потребують попереднього термооброблення, що є економічно не вигідним. Тому, необхідно одержувати покриття з високою температуро- і вогнестійкістю при мінімальному вмісті склофази, достатньому змочуванні підкладки, високій суцільності, заданим температурним коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР) і невисокою температурою його формування.

Вказані проблеми можна вирішити шляхом використання золь-гель процесу, але для запобігання розтріскування гелю під дією напружень зсідання при формуванні покриття його необхідно армувати мікрОВОЛОКНИСТИМИ МАТЕРІАЛАМИ. Із врахуванням складного процесу переходу «золь-гель-покриття», впливу армуючих наповнювачів на стійкість покриття до дії високих температур та активність колоїдних компонентів, необхідні детальні дослідження.

Захисні покриття, які передбачають попереднє термічне оброблення, що забезпечує взаємодію матеріалу покриття з підкладкою, називають дифузними. Вони запобігають окисненню підкладки внаслідок утворення на межі контакту стійкого інтерметаліду або твердої сполуки, що забезпечує захист більшою мірою, ніж власне матеріал покриття.

Ефективними є захисні покриття, що спучуються, високотемпературний і вогнезахист яких досягається внаслідок спучування вихідного складу за відносно невисоких температур [4]. Їх переваги полягають у тому, що вони, нанесені на конструкцію тонким шаром, практично не збільшують її масу, але при цьому значно підвищують температуро- і вогнестійкість та є доступними в експлуатації. Такі покриття складаються із полімерної зв'язки, наповнювача, антипірена і спучуючих додатків. Одним з їх недоліків є потреба у ґрунтуванні поверхні і недостатня ефективність.

Тому є необхідність виключати недоліки існуючих складів покриттів за рахунок використання нових видів вихідних матеріалів та співвідношення компонентів. Більшість полімерних зв'язок розкладається при нагріванні до температури вище від 423 К, що спонукає до пошуку нових матеріалів зі значно вищими і малогорючими властивостями. Наявність сполук, які у полімерному ланцюзі замість атомів Карбону містять атоми інших елементів, а саме Силіцію і Алюмінію може значно підвищувати термічні властивості матеріалів, за рахунок збільшення мінерального залишку після нагрівання. Найбільший інтерес являють поліорганометалосилоксани, ланцюги яких побудовані з атомів Силіцію, Оксигену і Алюмінію. При термічному розкладанні у них зберігається зв'язок Si-O-Al.

Температуро- і вогнестійкість захисних покриттів з поліалюмосилоксановими зв'язками, перш за все, залежить від природи наповнювача, серед яких найбільш поширені оксиди (ZnO, Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂), силікати (слюда, азбест, тальк, каолін), боросилікатне скло тощо.

Вихідні композиції для захисних покриттів одержують у вигляді суспензії шляхом сумісного механохімічного оброблення компонентів у кульових млинах, яке супроводжується прививанням полімеру до наповнювача. Покриття формуються за лакофарбовою технологією, із затвердженням під час випаровування розчинника із утворенням просторовозшитої структури. Особливо важливою є низька температура формування (до 573 К) таких покриттів та здатність зберігати захисні функції при нагріванні до 1873 К за рахунок утворення високоміцних силоксан-силікатних, силоксан-оксидних та металосилоксанових зв'язків.

Основними перевагами органосилікатних і органооксидних покриттів є еластичність, вологостійкість, гідрофобність, висока адгезія, температуростійкість, простота і технологічність нанесення, довготривала теплостійкість до температури нагрівання 773 К. Руйнування органічної складової починається за температури нагрівання 573 К і закінчується при 1173 К. Функція зв'язки поступово переходить до силіційкисневого каркасу, проте цілісність структури при цьому не порушується.

Наявність зв'язку Al-O в основному зв'язку поліалюмосилоксану вносить значний вплив у формування структури захисних покриттів, тому виникає необхідність вивчення зміни фазового складу зв'язки у процесі нагрівання.

На кривій ДТА (рис. 1) поліалюмосилоксану зафіксовано значний екзоефект в інтервалі температур 663-1253 К та 2 малоінтенсивні, відповідно при 1593 і 1698 К.

Початок екзотермічного ефекту поліалюмосилоксану і відповідна втрата маси на кривій ТГ за температури вище від 663 К вказує на початок термоокисної деструкції. Процес деструкції, обумовлений відривом метильних радикалів, найбільш інтенсивно перебігає при температурі 918 К (максимум екзотермічного ефекту).

Зафіксований другий екзоефект з втратою маси на кривій ТГ (максимум при температурі 1046 К), обумовлений відривом фенільних радикалів, після чого реакція сповільнюється.

На ділянці від другого максимуму екзоефекту до моменту повного руйнування полімеру за температури 1263 К крива ДТА спадає дуже круто. Це пояснюється тим, що за температури 1063 К фенільні радикали відриваються дуже швидко, внаслідок чого екзотермічна реакція термоокисної деструкції поліалюмосилоксану практично закінчується. Незначне підняття кривої ДТА при 1173 К пояснюється процесами взаємодії між продуктами деструкції з утворенням муліту.

Екзоєфекти при температурі 1593 та 1698 К зв'язані з модифікаційними перетвореннями в SiO₂, та утворенням нових кристалічних фаз із продуктів термоокисної деструкції, а саме – муліту. Втрата маси складає 48,1 мас. %.

Зв'язка відіграє основну функцію у формуванні захисного покриття, тому були проведені дослідження за її фазовим складом у процесі нагрівання.

На дифрактограмі вихідного поліалюмосилоксану дифракційні максимуми відсутні, тому структура зазначеного полімеру є рентгеноаморфною (рис. 2).

Термооброблення за температури 773 К призводить до появи на рентгенограмах поліалюмосилоксану малоінтенсивних рефлексів ($d/n = 0,443; 0,430; 0,415; 0,405; 0,380; 0,334; 0,313$ нм), характерних для α -кварцу, α -тридиміту, α -кristобаліту (крива 2, рис. 2).

Підвищення температури нагрівання до 923 К призводить до інтенсивної термоокисної деструкції поліалюмосилоксану з відщепленням метильних радикалів, що підтверджується наявністю на рентгенограмах чітких рефлексів α -кварцу.

Подальше нагрівання до температури 1273 К суттєвого впливу на інтенсивність вищевказаних дифракційних максимумів не дає. На рентгенограмах присутні рефлекси α -тридиміту ($d/n = 0,443; 0,381$ нм), α -кristобаліту ($d/n = 0,404; 0,309$ нм), а також муліту ($d/n = 0,534$ нм), які утворюються із продуктів термоокисної деструкції (крива 4 рис. 2).

Нагрівання поліалюмосилоксану до температури 1373 К призводить до часткового впорядкування структури утвореного SiO₂, про що свідчить підвищення інтенсивності рефлексів і піднімання центрального гало. На дифрактограмі найбільш інтенсивні рефлекси відповідають α -Al₂O₃ ($d/n = 0,346; 0,256$ нм) та муліту ($d/n = 0,534; 0,342$ нм).

Підвищення температури нагрівання до 1723 К призводить до суттєвих структурних і кристалохімічних змін досліджуваної системи. На рентгенограмі з'являються більш інтенсивні рефлекси муліту ($d/n = 0,342; 0,336; 0,285; 0,211$ нм) і незначні рефлекси алюмінію в α , ν і χ – модифікаціях (α : $d/n = 0,160$ нм; ν : $d/n = 0,284; 0,201; 0,1557$ нм; і χ : $d/n = 0,211; 0,186$ нм) (крива 5 рис. 2). Отже при нагріванні до температури від 1273 К до 1723 К в системі проходить взаємодія продуктів деструкції поліалюмосилоксану з утворенням мулітової фази.

Для повної ідентифікації продуктів термоокисної деструкції поліалюмосилоксану були проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження.

Для ІЧ-спектру поліалюмосилоксану (рис. 3) при нагріванні до температури 573 К характерна широка розмита смуга в інтервалі частот 1000-1105 см⁻¹, яка належить до Si-O-Si-зв'язків, а також чітко

виражені інтенсивні смуги поглинання Si-C₆H₅- зв'язків в області хвильових чисел 480, 688, 792, 881, 1235,

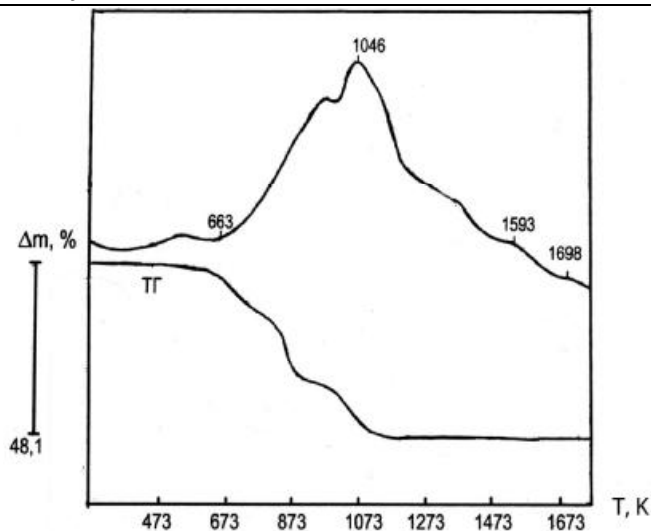


Рис. 1. Комплексний термічний аналіз поліалюмосилоксану

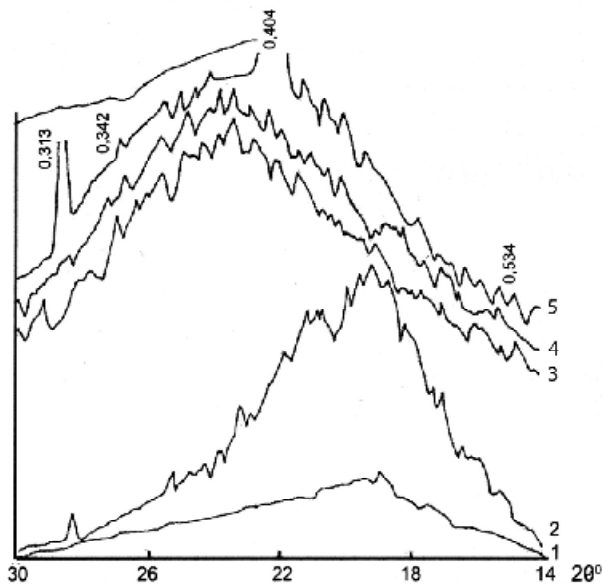


Рис. 2. Дифрактограми поліалюмосилоксану в процесі нагрівання: 1 – вихідний; 2 – 773 К; 3 – 923 К; 4 – 1273 К; 5 – 1723 К

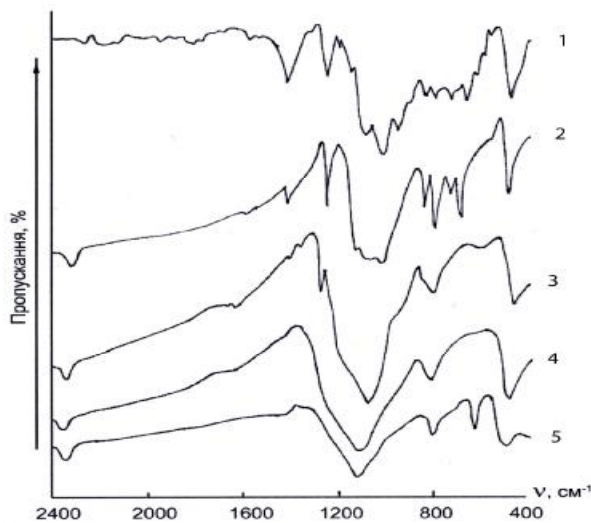


Рис. 3. ІЧ-спектри поглинання поліалюмосилоксану в процесі нагрівання: 1 – вихідний; 2 – 573 К; 3 – 923 К; 4 – 1273 К; 5 – 1723 К

1404 cm^{-1} (крива 2 рис. 3).

При нагріванні поліалюмосилоксану до температури 923 К смуга поглинання в інтервалі 1000-1105 cm^{-1} зміщується до 1052 cm^{-1} , а смуги поглинання Si-C₆H₅ зв'язків (422, 609, 792, 828, 1260 cm^{-1}) зменшуються, що і вказує на його деструкцію (крива 3 рис. 3).

При температурі нагрівання 1073 К на ІЧ-спектрі присутні смуги поглинання в області хвильових чисел 480, 798, 1079, 1260 cm^{-1} , що відповідають зв'язкам Si-O-Si. Смуг поглинання, характерних для Si-C₆H₅ зв'язків, не виявлено.

При температурі 1273 К наявні смуги поглинання в області 481, 792 cm^{-1} , які відповідають аморфному кремнезему, а також підвищується інтенсивність смуги поглинання в області 700-900 cm^{-1} , яка належить до валентних коливань AlO₄ – тетраєдрів і смуги поглинання в області 560-640 cm^{-1} AlO₆ – октаєдрів, що підтверджує утворення в матеріалі мулітової фази, утвореної із продуктів термоокисної деструкції (крива 4 рис. 3).

Подальше нагрівання до температури 1723 К призводить до збільшення інтенсивності смуг поглинання груп [SiO₄], [AlO₄] і [AlO₆] мулітової фази. Збільшення інтенсивності смуг поглинання силоксанового зв'язку в області 1040...1120 cm^{-1} пояснюється подальшою конденсацією силанольних груп полімеру зі зростанням чисельності зв'язків Si-O-Si (крива 5 рис. 3).

Отже, методами фізико-хімічного аналізу встановлено, що при нагріванні поліалюмосилоксану до температури вище від 663 К проходить термоокисна деструкція з утворенням силіційкисневого каркасу і муліту при температурі 1273 К. Подальше нагрівання інтенсифікує процес взаємодії між продуктами деструкції. Наявність силіційкисневого каркасу, який виступає у ролі матриці, а також наявність армуючої мулітової фази позитивно впливає на фізико-механічні властивості матеріалу, тому поліалюмосилоксан можливо використовувати як зв'язку для одержання температуро- і вогнестійких захисних покриттів.

Висновок. На основі проведеного аналізу сучасного стану в області захисних покриттів визначено, що для покращення температуро- і вогнестійкості конструкційних матеріалів доцільно використовувати наповнені полімерні композиції. Встановлено, що як полімерні зв'язки ефективними є поліорганосилоксани за рахунок утворення при нагріванні силіційкисневого каркаса, який виконує функцію матриці покриття. Проведеним аналізом продуктів термоокисної деструкції поліалюмосилоксану встановлено доцільність його використання у ролі зв'язки для одержання захисних покриттів.

Література

1. Некрасов К.Д., Шейкин А.Е. Влияние нагревания на прочность тяжелого бетона // Труды НИИЖБ «Жаростойкие бетоны». – М.: Госстройиздат, 1964. – С. 57-69.
2. Юзьків Т.Б. Вплив високих температур на міцність композиційних портландцементів з механохімічною активацією // Пожежна безпека: зб. наук. пр. – Дніпропетровськ: ЛДУ БЖД, 2005. – № 6. – С. 68-70.
3. Гивлюд М.М. Вплив температури нагрівання на процеси масопереносу в зоні контакту покриття-підкладка / Гивлюд М.М., Вахула О.М., Топило Н.І // Вісн. нац. ун-ту „Львівська політехніка” „Хімія, технологія речовин та їх застосування” – 2004. – № 497. – С. 131-134.
4. Пашенко А.А., Свидерський В.А., Лавриненко С.В. Коррозионная стойкость кремнийорганических покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1984. – № 5. – С. 31-32.
5. Ємченко І.В., Гивлюд М.М. Вплив каоліну на технологічні властивості та структуру наповнених сицілійорганічних покриттів // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 3. – С. 97-98.
6. Ємченко І.В., Гивлюд М.М. Шляхи регулювання властивостей оксидної кераміки, одержаної із наповнених сицілійорганічних композицій // Наук. журнал Донецького державного університету економіки і торгівлі ім. Туган-Барановського. Серія: технічні науки. – 2006. – № 1 (Вип. 29). – С. 148-152.
7. Аппен А. А. Температурустойчивые неорганические покрытия. – Л.: Химия, 1976. – 295с.

Надійшла 14.12.2009 р.

УДК 685.31

В.П. КОНОВАЛ, Н.М. ОМЕЛЬЧЕНКО, В.П. КЕРНЕС

Київський національний університет технологій та дизайну

АНТРОПОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СТОП ДІТЕЙ 15-16 РОКІВ ПІВНІЧНОГО РЕГІОНУ УКРАЇНИ

В статті наведено матеріали антропометричних досліджень стоп дітей старшокласників 15-16 років Північного регіону України. Виявлено достатньо суттєві розбіжності у відповідних параметрах стоп дітей 15-16 років Центрального та Північного регіону, що потрібно враховувати при проектуванні колодок та взуття.

The artical presents anthropometrical studies feets of student at the age of 15-16 years an north of Ukraine. Considerable difference from relevant parameters of student at the age of 15-16 years an centar and northern of Ukraine are defined.

Ключові слова: антропометричні дослідження, стопа, розміри, довжина, ширина, обхват.

Вступ. Постановка проблеми.

Збереження природної анатоμο-морфологічної будови стопи, а також її правильне функціонування